⑲日本国特許庁（JP）　　⑪特許出願公開

⑫公開特許公報（A）　　昭63-111177

(51)Int.Cl.⁴	識別記号	庁内整理番号
C 23 C 16/50		6554-4K
// C 23 C 16/12		6554-4K
16/14		6554-4K
16/24		6554-4K

㊸公開　昭和63年(1988)5月16日

審査請求　未請求　発明の数　1　（全3頁）

(54)発明の名称　マイクロ波プラズマ薄膜形成装置

㉑特　願　昭61-255718

㉒出　願　昭61(1986)10月29日

(72)発明者　望月　康弘　茨城県日立市久慈町4026番地　株式会社日立製作所日立研究所内

(72)発明者　門馬　直弘　茨城県日立市久慈町4026番地　株式会社日立製作所日立研究所内

(71)出願人　株式会社日立製作所　東京都千代田区神田駿河台4丁目6番地

(74)代理人　弁理士　小川　勝男　外2名

明細書

1．発明の名称

マイクロ波プラズマ薄膜形成装置

2．特許請求の範囲

1．プラズマ生成室の外周から磁場を印加し、プラズマ生成室の誘電体の窓を通してマイクロ波を導入して電子サイクロトロン共鳴励起のプラズマを発生させ、その前面に置いた基板上に薄膜を形成させるマイクロ波プラズマ薄膜形成装置において、上記外部磁場の強さを制御して電子サイクロトロン共鳴を生ずる位置を誘電体の窓の近傍とし、酸化性又は窒化性プラズマを発生させ、誘電体の窓に堆積した膜を酸化又は窒化させ誘電体に変換させるようにして成ることを特徴とするマイクロ波プラズマ薄膜形成装置。

3．発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は電子サイクロトロン共鳴励起によるプラズマを用いたマイクロ波プラズマ薄膜形成装置に関する。

〔従来の技術〕

電子サイクロトロン共鳴励起によるマイクロ波プラズマ薄膜形成に関する先行技術には例えば、特開昭59-219461号公報に、低温高速高品質の膜形成、特にアモルファスシリコン膜の形成に有益であることが開示されている。

しかし、この技術ではマイクロ波導入窓に膜が付着することにより、膜が導電膜の場合にはマイクロ波の導入、更にはプラズマの安定生成が困難になる問題を認識していない。

〔発明が解決しようとする問題点〕

上記従来技術は、アルミニウム，タングステン等の金属膜や低抵抗率のシリコン膜等の導電膜の堆積においては、プラズマ生成室のマイクロ波導入窓にも膜が付着堆積してしまい、マイクロ波が導入できなくなる問題があつた。

本発明の目的は、マイクロ波導入窓に付着堆積した導電膜を、厚みが薄いうちに誘電体に変換し、マイクロ波の効率を低下させることなく継続してプラズマが発生できるようにすることにある。

〔問題点を解決するための手段〕

上記目的は、マイクロ波導入窓に付着した導電膜を酸素又は窒素プラズマで酸化又は窒化し誘電体に変換することによりマイクロ波の導入を継続的に可能とすることにより達成される。

〔作用〕

プラズマ生成室のマイクロ波導入窓に堆積したアルミニウム等の導電膜は、プラズマ生成室で酸素プラズマ又は窒素プラズマを発生させることにより、酸化又は窒化させることができる。このプラズマ発生時には、電子サイクロトロン共鳴点がマイクロ波導入窓の近傍になる様に磁界の強さを調整し、また基板は表面をシヤツタで覆い基板表面層の酸化や窒化を防止する。これによりマイクロ波導入窓に堆積した導電膜を酸化又は窒化させることができる。次にまた導電膜の堆積、その酸化又は窒化を繰返すことにより導電膜の連続堆積が可能となる。

〔実施例〕

本発明の一実施例を図面を用いて詳細に説明する。

第１図は本発明によるマイクロ波プラズマ薄膜形成装置の模式図である。装置は大別して、プラズマ生成室１０，反応室２０，ガス供給系３０，排気系４０より成る。プラズマ生成室１０は、ステンレス鋼製で石英製のマイクロ波導入窓１１を介してマイクロ波（２.５４ＧＨz）導波管１２が接続されている。周囲には電子サイクロトロン共鳴用磁界コイル１３及び補助磁界コイル１４が配置されている。プラズマ生成用ガス導入管１５が接続されており、所定の流量のガスが供給できる。反応室２０はステンレス鋼製でプラズマ生成室10の開口部と連接して配置され、サセプタ２１に被膜形成基板（シリコン基体）２２が置かれている。サセプタ２１には加熱源が付属しており、被膜形成基板２２を所定の温度に設定することができる。被膜形成基板２２の上部にはプラズマガスを遮蔽するためのシヤツタ２３が配置されている。反応ガス導入管２４から所定流量の反応ガスが供給できる。排気系４０は反応室２０からの排気管４１及びバルブを通してターボ分子ポンプに接続されている。

実施例１　アルミニウム膜の堆積について説明する。プラズマ用ガスとしてアルゴン、反応ガスとして三塩化アルミニウムをヘリウムキアリアガスを用いて供給した。圧力は１mTorr、被膜形成基板は表面にシリコン酸化膜のパターンの付いたシリコンウエハを用い、サセプタ上で２００℃に加熱した。２.４５ＧＨz、１ＫＷのマイクロ波を発振させ、電子サイクロトロン共鳴用磁界コイルに１６Ａ通電し最大磁束密度1400Gaussとし、プラズマ生成室と反応室の連接近傍で、電子サイクロトロン共鳴点８７５Gaussとなる様にした。この結果、基板上に毎分3000Åの堆積速度でアルミニウム膜が形成できた。アルミニウムのＣＶＤを繰返すうちに、反応ガスがプラズマ生成室にも拡散してプラズマ生成室のマイクロ波導入窓にもアルミニウム膜が堆積してくる。マイクロ波導入窓へのアルミニウム膜の堆積速度は、基板上へのそれの４～６％である。しかしマイクロ波導入窓のアルミニウム膜が厚くなるとマイクロ波電力の吸収率が低下する。マイクロ波電力の吸収率は、マイクロ波入射電力、磁界コイルの印加電流、圧力等によつても影響されるが、マイクロ波導入窓への導電膜の堆積は大きく効率低下を引き起こす。このため、マイクロ波導入窓のクリーニングが必要である。

マイクロ波導入窓に約２００Åのアルミニウム膜が堆積した時点で、堆積したアルミニウム膜を酸化又は窒化させ誘電体化させることにより、クリーニングできる。マイクロ波導入窓上のアルミニウムの酸化又は窒化は次の様にして実施される。補助磁界コイル１０Ａ通電し、磁界コイルの電流値を調整することにより、磁束密度の電子サイクロトロン共鳴点をマイクロ波入射窓の近傍とした。プラズマガスとして酸素ガスを供給し、酸素プラズマを発生させた。２分間のプラズマ生成により導入窓上に堆積したアルミニウム膜をアルミナに変換させることができた。またプラズマガスを窒素又はアンモニアとしてアルミニウムを窒化アル

ミニウム膜に変換させることもできる。

実施例２　タングステン膜の堆積について説明する。

プラズマガスとしてアルゴンと水素の混合ガス、反応ガスとして６フッ化タングステン（WF_6）を用い、シリコン基板上にタングステン膜を堆積させた。この場合もアルミニウム膜の堆積と同様、マイクロ波部入窓にタングステン膜が堆積しクリーニングが必要となる。プラズマガスとして酸素ガスを導入し、酸素プラズマによりマイクロ波導入窓に堆積したタングステン膜を酸化させた。この時も基板表面はシヤツタで覆い基板上のタングステン膜の酸化を防いだ。その結果、導入窓のタングステン膜は蒸気圧の高い酸化物となつて蒸発し、マイクロ波導入窓はクリーニングできる。

実施例３　多結晶シリコン膜の堆積について説明する。

プラズマガスとしてヘリウム、反応ガスとしてヘリウム希釈のモノシラン（５０％SiH_4）、ホスフイン（１％PH_3），ジボラン（１％B_2H_6）を用い、ガラス基板上に多結晶シリコン膜を形成させた。圧力０．３～３０mTorr，基板温度５３０℃でＰ型，ｉ型，ｎ型の多結晶シリコン膜を連続して堆積させた。マイクロ波導入窓にはアモルフアスシリコン膜が堆積するが、酸素プラズマにより酸化させ、窓材料と同じ石英（SiO_2）に変換することができる。

〔発明の効果〕

本発明によれば、プラズマ生成室のマイクロ波導入窓に堆積した導電膜を、装置の分解清掃することなしに、簡単な操作でクリーニングできる。このため導電膜のＣＶＤを連続して実施することが可能となる。

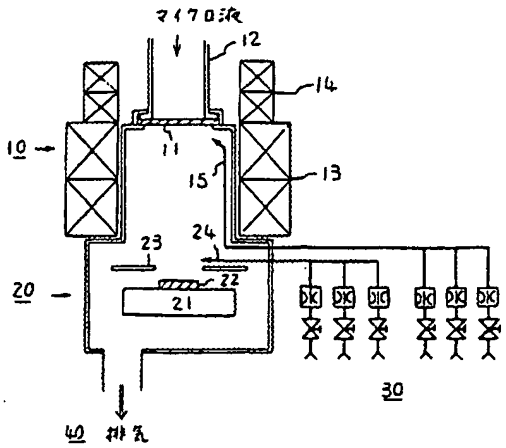
４．図面の簡単な説明

第１図は本発明によるマイクロ波プラズマ薄膜形成装置の一実施例の模式図である。

１０…プラズマ生成室、１１…マイクロ波導入窓、１３…磁界コイル、１４…補助磁界コイル、１５…プラズマ生成用ガス導入管、２０…反応室、２２…被膜形成基板、２３…シヤツタ。

代理人　弁理士　小川勝男

第１図



10 --- プラズマ生成室
11 --- マイクロ波導入窓
13 --- 磁界コイル
14 --- 補助磁界コイル
15 --- プラズマ生成用ガス導入管
20 --- 反応室
22 --- 被膜形成基板
23 --- シャッタ

PTO 01-[PTO 2006-4454] Japanese Patent

Document No. S63-111177

THIN FILM FORMING DEVICE BY MICROWAVE PLASMA
[マイクロ波プラズマ薄膜装置]

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Washington, D.C. May, 2006

Translated by: Schreiber Translations, Inc.

Country : Japan

Document No. : 63-111177

Document Pattern : Kokai

Language : Japanese

Inventor : **MOCHIZUKI YASUHIRO and**
MONMA NAOHIRO

Applicant : **HITACHI LTD**

Application Date : October 29, 1986

Publication Date : May 16, 1988

Foreign Language : イクロ波プラズマ薄膜装置

English Language Title : **THIN FILM FORMING**
DEVICE BY MICROWAVE
PLASMA

(19) JAPANESE PATENT OFFICE (JP)

(11) Unexamined Patent Application (Kokai) Patent S63-111177
(12) Official Gazette for Kokai Patent Applications (A)
(43) Publication Date: May 16, 1988

(51) Int. Cl.^{4}	Identification No.	JPO File No.	FI	Tech. Indic.
C 23 C 16/50		6554-4K		
C 23 C 16/12		6554-4K		
16/14		6554-4K		
16/24		6554-4K		

Number of inventions: 1 Total Number of Pages: 3
Request for Examination: No

(54) THIN FILM FORMING DEVICE BY MICROWAVE PLASMA

(21) Application No.: S61-255718
(22) Filing Date: October 29, 1986

(72) Inventors **MOCHIZUKI YASUHIRO and MONMA NAOHIRO**
Hitachi Research Laboratory, Hitachi Ltd., 4026 Kuji-cho, Hitachi-shi, Ibaraki
(71) Applicant Hitachi, Ltd. 4-6, Kanda-Surugadai, Chiyoda-ku, Tokyo
(74) Representative Patent Attorney Katsuo Ogawa (2 others)

SPECIFICATION

1. Title of the Invention

THIN FILM FORMING DEVICE BY MICROWAVE PLASMA

2. Claims

1. **A microwave plasma thin film forming device wherein there is impressed a magnetic field from [illegible] of a plasma generation chamber, and there is formed a plasma of an electron cyclotron resonant excitation by introducing a microwave through a window of a dielectric of a plasma generating chamber so as to form a thin film on a substrate which is placed on its front surface, and there is a site in the vicinity of the dielectric which generates the electron cyclotron resonance by controlling the strength of the previously mentioned external magnetic field, and there is generated an oxide or nitride plasma so that a thin film is made on the dielectric from the oxidation or nitriding of the film that has been deposited on the window of the dielectric.**

3. Detailed Explanation of the Invention

This invention is related to a microwave plasma thin film forming device which uses plasma according to an electron cyclotron resonant excitation.

[Prior Art]

With the leading technology which is related to microwave plasma thin film formation by electron cyclotron resonant excitation, for example, as disclosed in Japanese Patent S59-219461, there is film formation that is at low temperatures, at high speed, and with high quality, and especially, is beneficial in the formation of amorphous silicon films.
However, with this technology, with the adherence of the film to the microwave introduction window, when the film is a dielectric, there is introduction of microwaves, and furthermore there is the difficulty of stable formation for the plasma.

[Problems that the Invention is to Solve]

For the previously described technology, with the deposit of dielectric such as a silicon film of low resistivity or a metal film such as aluminum or tungsten, there is adhering of the film to the microwave introduction window of the plasma generating chamber, and there is a problem in that the microwave can not be introduced.

The goal of this invention is to exchange the deposited film which adheres and deposits on the microwave introduction window for a dielectric whose thickness is thin, so that there is no reduction in the effectiveness of the microwave and the plasma can be generated.

[Means of Solving the Problems]

The previously described goal is achieved by oxidation or nitriding using a plasma oxide or plasma nitride of a dielectric that has adhered to a microwave introduction window by making mechanically possible the introduction of a microwave by exchanging with a dielectric.

[Use]

It is possible to oxidize or nitride a dielectric such as aluminum which has been deposited on a microwave introduction window of a plasma generating chamber by generating an oxide or nitride plasma in the plasma generating chamber. When this plasma is generated, the strength of a magnetic field is adjusted in the vicinity of the microwave introduction window by electron cyclotron resonance, and in addition, the substrate prevents oxidation or nitriding of the thin substrate reverse surface layer using a shutter. From this, it is possible to oxidize or nitride the dielectric that has been deposited on the microwave introduction window. Next, in addition, it becomes possible to rapidly deposit a dielectric by repeating this oxidation or nitriding.

[Embodiments]

There is a detailed explanation of one embodiment of this invention using the drawings. Figure 1 is a schematic diagram of the microwave plasma thin film formation device according to this invention. The device, roughly, is formed from a plasma generating chamber 10, a reaction chamber 20, a gas supply system 30, and an exhaust system 40. A microwave (2.54 GHz) conducting wave guide 12, for the plasma generating chamber 10, is connected by means of a microwave introduction window 11 of quartz manufacture using stainless steel. On the [illegible] there is placed a magnetic field coil 13 and an auxiliary magnetic field coil 14 for electron cyclotron resonance. The gas conducting pipe 15 for plasma generation is connected and can supply a specified flow of gas. The reaction chamber 20 is placed so as to connect with the opening part of the plasma generating chamber 10 using stainless steel, and a film forming substrate (silicon substrate) 22 is placed on a susceptor 21. A heat source is attached to the susceptor 21, and it is possible to establish at a specified temperature a film formation substrate. On the top part of the film forming substrate 22, a shutter 23 is placed for blocking the plasma gas. It is possible to supply the reaction gas at a specified amount from the

reaction gas introduction pipe 24. The exhaust system 40 connects to the turbo electron pump through the exhaust pipe 41 and the valve from the reaction chamber 20.

Embodiment 1 Here is an explanation of the deposit of an aluminum film. There is supplied argon as a gas for use with the plasma and aluminum trichloride as a reaction gas. The pressure is 1mTorr. The film formation substrate is a silicon wafer which has a pattern of silicon oxide on the surface, and is heated to 200 °C on top of a susceptor. There is realized a microwave of 2.45GHz, 1KW with a maximum flux density 1400 Gauss by conducting 16A current in a magnetic field coil for use with an electron cyclotron resonator and in the vicinity of the connection of the plasma generating chamber and the reaction chamber a resonance point of 875 Gauss is reached. From this result, it is possible to form an aluminum film at a deposit rate of 3000 Å/min on the substrate. After deposit of the aluminum CVD, there is deposit of an aluminum film on the microwave introduction window of the plasma generating chamber by the reaction gas depositing also on the plasma generating chamber. The deposition rate of the aluminum film on the microwave introduction window is 4~6% of that on the substrate. However, if the aluminum film of the microwave introduction window becomes thick, the absorption rate of the microwave's electromotive force is reduced. The absorption rate of the microwave's electromotive force is affected by the microwave incident electromotive force, the impressed current of the

magnetic coil, the pressure, etc., and the deposit of the dielectric on the microwave introduction window is extensive and reduces the efficiency. Because of this, it is necessary to clean the microwave introduction window. At the time that there is deposit of an aluminum film of approximately 200 Å on the microwave introduction window, by oxidizing or nitriding the deposited aluminum film and by making a dielectric, it is possible to clean. Oxidizing or nitriding the aluminum on the microwave introduction window is made in the following way. By conducting a 10A current through the magnetic field current, and by adjusting the current value of the magnetic coil, a point of electron cyclotron resonance for the magnetic flux is made near the vicinity of microwave incident window. There is a supply of oxygen gas as a plasma gas, and there is generation of oxidized plasma. By generating plasma for 2 minutes, it is possible to change the aluminum film that was deposited on top of the introduction window to alumina. In addition, it is possible to change to oxidized aluminum film aluminum with a plasma gas of nitrogen or ammonia.

Embodiment 2 Here there is an explanation of the deposit of a tungsten film. Using tungsten hexafluoride (WF_6) as a mixing gas or reaction gas of hydrogen with argon or as a plasma gas, there is deposited a tungsten film on top of a silicon substrate. At this time, there is deposit of tungsten film on the microwave introduction window in the same way as there was deposit with the aluminum film, and cleaning is necessary. There is introduction of oxygen gas as a plasma gas, causing oxidation of the tungsten film which had

been deposited on the microwave introduction window by the oxidized plasma. Also at this time, there is prevention of oxidation of the tungsten film on the substrate through the use of the shutter for the substrate surface. The result is that the tungsten film of the introduction window becomes an oxidized material with a high vapor pressure and vaporizes thus making possible cleaning of the microwave introduction window.

Embodiment 3 Here there is an explanation of a deposit of a multicrystal silicon film.

Using helium as a plasma gas, mono silane (50% siH_4) helium dilution as a reaction gas, phosphine (1% PH_3), and diborane (1%B_2H_6), there is formed a multicrystal film on a glass substrate. There is deposition of P-type, i-type, and n-type multicrystal tungsten films at a pressure of 0.3~ 30m Torr and substrate temperature of 530 °C. There is deposit of an amorphous silicon film on the microwave introduction window, and there is oxidation by oxygen plasma, and it is possible to change to quartz (SiO_2) which is identical to the window material.

[Effect of the Invention]

According to this invention, it is possible to form a dielectric which has deposited at a microwave introduction window of a plasma generating chamber and to clean using a simple operation. Because of this, there is the possibility of realizing by successive CVDs of a dielectric.

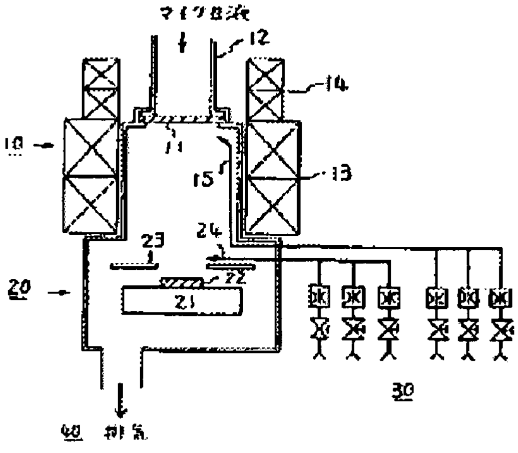
4. Brief Explanation of the Drawings

Figure 1 is a schematic diagram of one embodiment of a microwave thin film formation device according to this invention.

10- plasma generating chamber, 11- microwave introduction window, 13- magnetic coil, 14- auxiliary magnetic field coil, 15- has introduction pipe used for plasma generation, 20- reaction chamber, 22- film formation substrate, and 23- shutter

Representative Patent Attorney Katsuo Ogawa

Figure 1



10- plasma generating chamber, 11- microwave introduction window, 13- magnetic coil, 14- auxiliary magnetic field coil, 15- has introduction pipe used for plasma generation, 20- reaction chamber, 22- film formation substrate, and 23- shutter